

10/534531
PCT/JP 03/14371
Rec'd PCT/PTO 12 MAY 2005
12.11.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/14371

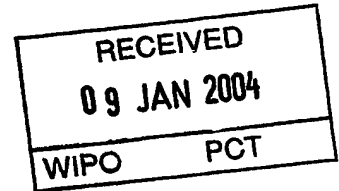
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 4 4 8 4 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 4 4 8 4 9]

出 願 人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s):

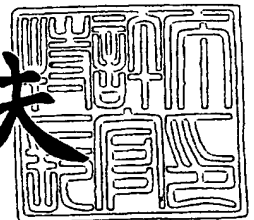


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 6 0 5 3

【書類名】 特許願
【整理番号】 BS-207
【提出日】 平成15年10月 2日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C04B 38/00
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県新座市栗原 6 - 7 - 1 0
 【氏名】 小高 文雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000005278
 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン
【代理人】
 【識別番号】 100083806
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三好 秀和
【選任した代理人】
 【識別番号】 100068342
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三好 保男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100100712
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087365
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 栗原 彰
【選任した代理人】
 【識別番号】 100100929
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 川又 澄雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100095500
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊藤 正和
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101247
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 俊一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100098327
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高松 俊雄
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-328214
 【出願日】 平成14年11月12日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001982
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	特許請求の範囲	1
【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	0110473	

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

炭化ケイ素焼結体の断面研磨面の炭化ケイ素粒子とケイ素粒子の面積から、気孔率 (%) = (ケイ素粒子の面積 / (ケイ素粒子の面積 + 炭化ケイ素粒子の面積)) × 100 として求めた気孔率が 15 % 以上 25 % 以下である炭化ケイ素焼結体。

【請求項 2】

残留ケイ素の含有量が炭化ケイ素焼結体の全体積に対して 3 % 以下である請求項 1 記載の炭化ケイ素焼結体。

【請求項 3】

炭化ケイ素焼結体のケイ素及び炭素以外の不純物元素の総含有量が 10 ppm 未満である請求項 1 又は 2 に記載の炭化ケイ素焼結体。

【請求項 4】

窒素を 150 ppm 以上含有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の炭化ケイ素焼結体。

【請求項 5】

反応焼結法を用いる炭化ケイ素焼結体の製造方法であって、

(1) 炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散して得られるスラリー状の混合粉体を成型型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、(2) 得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下 1200℃～1800℃で仮焼して仮焼体 1 を得る工程と、(3) 得られた仮焼体 1 に炭素源を含浸させる工程と、(4) 炭素源を含浸させた仮焼体 2 を仮焼する工程と、(5) 得られた仮焼体 2 に熔融した金属シリコンを含浸させ、前記仮焼体 2 中の遊離炭素とケイ素とを反応させて炭化ケイ素体を得る反応焼結工程と、さらに(6) 真空雰囲気下 1450℃～1700℃で加熱して未反応ケイ素を除去する熱処理工程とを有する炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化ケイ素焼結体及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は炭化ケイ素焼結体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭化ケイ素焼結体は種々の用途に用いられているが、ある技術分野においては炭化ケイ素焼結体の適用範囲が制限されていた。例えば、ケイ素の融点である1420℃以上の高温に曝される用途にあつては、炭化ケイ素焼結体中の残留ケイ素の溶出が懸念されていた。そのため炭化ケイ素焼結体の使用が制限されていた。

前述の問題を解決する手段としていくつかの技術が提案されている（例えば、特許文献1、2参照。）。

【0003】

【特許文献1】 特開昭59-184768号公報

【特許文献2】 特開昭63-30386号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところが、前述の課題を解決するには至っていないことから、炭化ケイ素焼結体のさらなる耐熱性と信頼性の向上を図る解決手段として炭化ケイ素焼結体中の残留ケイ素量の軽減が求められていた。

また、ある技術分野においては、炭化ケイ素焼結体の機械的特性、電気的特性、熱的特性等のばらつきを小さくする観点から、炭化ケイ素焼結体の組織中のケイ素粒子の均一分散性が求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は以下の記載事項に関する。

[1] 炭化ケイ素焼結体の断面研磨面の炭化ケイ素粒子とケイ素粒子の面積から、気孔率（％）＝（ケイ素粒子の面積／（ケイ素粒子の面積＋炭化ケイ素粒子の面積））×100として求めた気孔率が15％以上25％以下である炭化ケイ素焼結体。

[2] 残留ケイ素の含有量が炭化ケイ素焼結体の全体積に対して3％以下である前述の[1]記載の炭化ケイ素焼結体。

[3] 炭化ケイ素焼結体のケイ素及び炭素以外の不純物元素の総含有量が10ppm未満である前述の[1]又は[2]に記載の炭化ケイ素焼結体。

[4] 窒素を150ppm以上含有することを特徴とする前述の[1]から[3]のいずれかに記載の炭化ケイ素焼結体。

[5] 反応焼結法を用いる炭化ケイ素焼結体の製造方法であつて、（1）炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散して得られるスラリー状の混合粉体を成型型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、（2）得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下1200℃～1800℃で仮焼して仮焼体1を得る工程と、（3）得られた仮焼体1に炭素源を含浸させる工程と、（4）炭素源を含浸させた仮焼体2を仮焼する工程と、（5）得られた仮焼体2に熔融した金属シリコンを含浸させ、前述の仮焼体2中の遊離炭素とケイ素とを反応させて炭化ケイ素体を得る反応焼結工程と、さらに（6）真空雰囲気下1450℃～1700℃で加熱して未反応ケイ素を除去する熱処理工程とを有する炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば炭化ケイ素焼結体の耐熱性と信頼性が向上する。

また、本発明によればケイ素粒子が均一に分散している構造を有する炭化ケイ素焼結体

が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明者らは鋭意研究した結果、炭化ケイ素及び炭素を含有する仮焼体に金属ケイ素を含浸させ、炭素とケイ素を反応焼結させることにより炭化ケイ素焼結体を得る製造方法において、さらに未反応ケイ素を取り除く加熱工程を設けることにより前述の課題が解決することを見出した。以下に、本発明をさらに詳細に説明する。まず、本発明の炭化ケイ素焼結体の製造に用いられる成分について説明する。

(炭化ケイ素粉末)

本発明に用いられる炭化ケイ素粉末として、 α 型、 β 型、非晶質あるいはこれらの混合物等が挙げられる。また、高純度の炭化ケイ素焼結体を得るためには、原料の炭化ケイ素粉末として、高純度の炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。

この β 型炭化ケイ素粉末のグレードには特に制限はなく、例えば、一般に市販されている β 型炭化ケイ素を用いることができる。炭化ケイ素粉末の粒径は、高密度の観点からは、小さいことが好ましく、具体的には、 $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは、 $0.05\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ である。粒径が、 $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、計量、混合等の処理工程における取扱いが困難となりやすく、 $10\mu\text{m}$ を超えると、比表面積が小さく、即ち、隣接する粉末との接触面積が小さくなり、高密度化し難くなるため好ましくない。

高純度の炭化ケイ素粉末は、例えば、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも1種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成する工程により得ることができる。

【0008】

前述のケイ素化合物を含むケイ素源（以下、「ケイ素源」という。）として、液状のものと固体のものとを併用することができるが、少なくとも1種は液状のものから選ばれなくてはならない。液状のものとしては、アルコキシシラン（モノー、ジー、トリ、テトラ）及びテトラアルコキシシランの重合体を用いられる。アルコキシシランの中ではテトラアルコキシシランが好適に用いられ、具体的には、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が挙げられるが、ハンドリングの点からは、エトキシシランが好ましい。また、テトラアルコキシシランの重合体としては、重合度が2～15程度の低分子量重合体（オリゴマー）及びさらに重合度が高いケイ酸ポリマーで液状のものが挙げられる。これらと併用可能な固体状のものとしては、酸化ケイ素が挙げられる。前述の反応焼結法において酸化ケイ素とは、 SiO_2 の他、シリカゲル（コロイド状超微細シリカ含有液、内部にOH基やアルコキシ基を含む）、二酸化ケイ素（シリカゲル、微細シリカ、石英粉末）等を含む。これらケイ素源は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0009】

これらケイ素源の中でも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テトラエトキシシランのオリゴマー及びテトラエトキシシランのオリゴマーと微粉末シリカとの混合物等が好適である。また、これらのケイ素源は高純度の物質が用いられ、初期の不純物含有量が20ppm以下であることが好ましく、5ppm以下であることがさらに好ましい。

高純度の炭化ケイ素粉末の製造に用いられる重合及び架橋触媒としては、炭素源に応じた適宜選択でき、炭素源がフェノール樹脂やフuran樹脂の場合、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、硫酸等の酸類が挙げられる。これらの中でも、トルエンスルホン酸が好適に用いられる。

【0010】

前述の反応焼結法に使用される原料粉末である高純度炭化ケイ素粉末を製造する工程における、炭素とケイ素の比（以下、C/Si比と略記）は、混合物を1000℃にて炭化して得られる炭化物中間体を、元素分析することにより定義される。化学量論的には、C/Si比が3.0の時に生成炭化ケイ素中の遊離炭素が0%となるはずであるが、実際に

は同時に生成する SiO ガスの揮散により低 C/Si 比において遊離炭素が発生する。この生成炭化ケイ素粉末中の遊離炭素量が焼結体等の製造用途に適当でない量にならないように予め配合を決定することが重要である。通常、1 気圧近傍で 1600°C 以上での焼成では、 C/Si 比を 2.0~2.5 にすると遊離炭素を抑制することができ、この範囲を好適に用いることができる。 C/Si 比を 2.55 以上にとると遊離炭素が顕著に増加するが、この遊離炭素は結晶成長を抑制する効果を持つため、得ようとする結晶成長サイズに応じて C/Si 比を適宜選択しても良い。但し、雰囲気圧力を低圧又は高圧とする場合は、純粋な炭化ケイ素を得るための C/Si 比は変動するので、この場合は必ずしも前述の C/Si 比の範囲に限定するものではない。

以上より、特に高純度の炭化ケイ素粉末を得る方法としては、本願出願人が先に出願した特開平 9-48605 号の単結晶の製造方法に記載の原料粉末の製造方法、即ち、高純度のテトラアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン重合体から選択される 1 種以上をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度有機化合物を炭素源とし、これらを均質に混合して得られた混合物を非酸化性雰囲気下において加熱焼成して炭化ケイ素粉末を得る炭化ケイ素生成工程と；得られた炭化ケイ素粉末を、 1700°C 以上 2000°C 未満の温度に保持し、該温度の保持中に、 2000°C ~ 2100°C の温度において 5~20 分間にわたり加熱する処理を少なくとも 1 回行う後処理工程と；を含み、

前述の 2 工程を行うことにより、各不純物元素の含有量が 0.5 ppm 以下である炭化ケイ素粉末を得ること、を特徴とする高純度炭化ケイ素粉末の製造方法等を利用することができる。この様にして得られた炭化ケイ素粉末は、大きさが不均一であるため、解粉、分級により前述の粒度に適合するように処理する。

炭化ケイ素粉末を製造する工程において窒素を導入する場合は、まずケイ素源と、炭素源と、窒素源からなる有機物質と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合するが、前述の如く、フェノール樹脂等の炭素源と、ヘキサメチレンテトラミン等の窒素源からなる有機物質と、トルエンスルホン酸等の重合又は架橋触媒とを、エタノール等の溶媒に溶解する際に、テトラエトキシシランのオリゴマー等のケイ素源と十分に混合することが好ましい。

【0011】

(炭素源)

炭素源として用いられる物質は、酸素を分子内に含有し、加熱により炭素を残留する高純度有機化合物であることが好ましい。具体的には、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂やグルコース等の単糖類、蔗糖等の少糖類、セルロース、デンプン等の多糖類などの等の各種糖類が挙げられる。これらはケイ素源と均質に混合するという目的から、常温で液状のもの、溶媒に溶解するもの、熱可塑性あるいは熱融解性のようにより加熱することにより軟化するものあるいは液状となるものが主に用いられる。なかでも、レゾール型フェノール樹脂やノボラック型フェノール樹脂が好適である。特に、レゾール型フェノール樹脂が好適に使用される。

【0012】

(ケイ素源)

ケイ素源としては、高純度のテトラアルコキシシラン、その重合体、酸化ケイ素から選択される 1 種以上を用いる。本発明において、酸化ケイ素とは、二酸化ケイ素、一酸化ケイ素を包含するものとする。ケイ素源としては、具体的には、テトラエトキシシランに代表されるアルコキシシラン、その低分子量重合体（オリゴマー）、及び、さらに重合度が高いケイ酸ポリマー等や、シリカゾル、微粉体シリカ等の酸化ケイ素化合物が挙げられる。アルコキシシランとしては、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が例示され、なかでも、ハンドリング性の観点から、エトキシシランが好ましくは用いられる。

ここでオリゴマーとは重合度 2~15 程度の重合体を指す。これらケイ素源のなかでも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テトラエトキシシランのオリゴマー及びテトラエトキシシランのオリゴマーと微粉体シリカとの混合物等が好適である。また、これらのケイ素源は高純度の物質が用いられ、初期の不純物含有量が 20 ppm 以下であるこ

とが好ましく、5 ppm以下であることがさらに好ましい。

【0013】

(炭化ケイ素焼結体の製造方法)

続いて、本発明にかかる反応焼結法による炭化ケイ素焼結体の製造方法について、好ましい1実施態様を挙げて説明する。

本発明にかかる炭化ケイ素焼結体の製造方法の好ましい1実施態様は、(1)炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散して得られるスラリー状の混合粉体を成形型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、(2)得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下1200～1800℃で仮焼して仮焼体1を得る工程と、(3)得られた仮焼体1に炭素源を含浸させる工程と、(4)炭素源を含浸させた仮焼体2を仮焼する工程と、(5)得られた仮焼体2に熔融した金属シリコンを含浸させ、前述の仮焼体2中の遊離炭素とケイ素とを反応させて炭化ケイ素体を得る反応焼結工程と、さらに(6)真空雰囲気下1450～1800℃で加熱して未反応ケイ素を除去する熱処理工程とを有する。

以下、前述の炭化ケイ素焼結体の製造方法について各工程毎に詳細に説明する。

【0014】

(1)グリーン体を得る工程について

スラリー状の混合粉体は、炭化ケイ素粉末と、消泡剤を溶媒中に溶解又は分散することにより製造される。

この溶解、分散時に、十分に攪拌混合することにより、グリーン体中に均一に気孔を分散させることができる。

前述の溶媒としては、水、エチルアルコール等の低級アルコール類やエチルエーテル、アセトン等が挙げられる。溶媒は不純物の含有量が低いものを使用することが好ましい。

また、炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する際に、有機バインダーを添加してもよい。有機バインダーとしては、解膠剤、粉体粘着剤等が挙げられ、解膠剤としては、導電性を付与する効果をさらに上げる点で窒素系の化合物が好ましく、例えばアンモニア、ポリアクリル酸アンモニウム塩等が好適に用いられる。粉体粘着剤としては、ポリビニルアルコールウレタン樹脂(例えば水溶性ポリウレタン)等が好適に用いられる。また、その他、消泡剤を添加してもよい。消泡剤としてはシリコン消泡剤等が挙げられる。

【0015】

前述の攪拌混合は、公知の攪拌混合手段、例えば、ミキサー、遊星ボールミルなどによって行うことができる。攪拌混合は、6時間～48時間、特に、12時間～24時間に渡って行うことが好ましい。

グリーン体は、スラリー状の混合粉体を型に流しこみ成形し、放置、脱型した後、乾燥により溶媒を除去することにより得られる。

スラリー状の混合粉体を型に流しこみ成形するには、一般的に鑄込み成形が好適に用いられる。スラリー状の混合粉体を鑄込み成形時の成形型に流し込み、放置、脱型した後、40℃～60℃の温度条件下で加熱乾燥又は自然乾燥して溶媒を除去することにより、規定寸法のグリーン体を得ることができる。

本発明において、「グリーン体」とは、スラリー状の混合粉体から溶媒を除去して得られる、多くの気孔が内在する反応焼結前の炭化ケイ素成形体を意味する。

【0016】

(2)仮焼体1を得る工程について

仮焼体1は、グリーン体を仮焼することにより得られる。

仮焼の温度は1200℃～1900℃、好ましくは1200℃～1800℃、さらに好ましくは1500℃～1800℃である。1200℃未満であると、グリーン体中の炭化ケイ素粉体間の接触が十分に促進されず接触強度が不足し取扱いが不便となり、また1900℃を超えると、グリーン体中の炭化ケイ素粉体の粒成長が著しくなり、その後の熔融高純度シリコンの浸透が不十分となる。

前述の仮焼の昇温速度は、800℃までは1℃/min～3℃/minが好ましく、8

00℃から最高温度までは5℃/min~8℃/minが好ましいが、グリーン体の形状、大きさ等を考慮して適宜決定するのがよい。

前述の仮焼の最高温度保持時間は、10分~120分が好ましく、20分~60分がより好ましいが、グリーン体の形状、大きさ等を考慮して適宜決定するのがよい。

前述の仮焼は、酸化防止の観点から真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気で行うことが好適である。

本発明において、「仮焼体1」とは、前述のグリーン体を仮焼することにより得られる気孔や不純物が取り除かれた反応焼結前の炭化ケイ素成形体であって、炭素源を含んでいないものを意味する。一方、後に説明する「仮焼体2」とは、炭素源を含浸させた後の前述の仮焼体1を仮焼することにより得られる反応焼結前の炭化ケイ素成形体であって、炭素源を含んでいるものを意味する。従って、「仮焼体1」と「仮焼体2」は、区別されるべきものであることはいうまでもない。

尚、前述の工程(2)において得られる仮焼体1の曲げ強度は、好適な態様において20MPa以上である。

【0017】

(3) 仮焼体1にフェノール樹脂を含浸させる工程について

仮焼体1に炭素源としてのフェノール樹脂を含浸させることにより、フェノール樹脂を含浸した仮焼体1が得られる。

含浸方法はフェノール樹脂が仮焼体1に含浸されるのであれば特に限定されることはないが、毛細管現象を利用してフェノール樹脂を含浸させることが好ましく、冷間等方プレス(CIP)法を用いてフェノール樹脂を仮焼体1に含浸させることがさらに好ましい。

毛細管現象を利用する場合、最終的に得られる炭化ケイ素焼結体のサイズが大きくなるほど、周辺部と中心部の密度の差が大きくなり、均一な密度の炭化ケイ素焼結体を得ることが困難になる傾向がある。一方、冷間等方プレス(CIP)法を用いてフェノール樹脂を仮焼体1に含浸させる場合にあつては、炭化ケイ素焼結体の体積が大きい場合であっても、均一な密度の炭化ケイ素焼結体を制限なく製造することができる。よって、最終的に得られる炭化ケイ素焼結体のサイズの制限を受けることなくフェノール樹脂を仮焼体1に均一に含浸させることができる観点からは、冷間等方プレス(CIP)法を用いることが好ましい。

冷間等方プレス(CIP)法を用いて仮焼体1に炭素源としてのフェノール樹脂を含浸させるには、従来公知の冷間等方プレス(CIP)処理装置を用いて以下の工程に従って仮焼体1にフェノール樹脂を含浸させることができる。

まず、仮焼体1と、炭素源としてのフェノール樹脂とを可撓性の型に加え、この型を密閉した後、残炭率を考慮してえられる計算値よりも過剰量であつて、かつグリーン体が充分浸漬される量のフェノール樹脂を可撓性の型に加える。具体的には、仮焼体1:フェノール樹脂=1:3~6(体積比)で前述の可撓性型に加えることが好ましい。前述の可撓性の型として、少なくとも緊密に密封することができかつ型内に収められた物質に圧力をあらゆる方向に同時に均一に与えることができるものを用いる。具体的には、ゴム型やゴム袋を使用することが好ましい。また、フェノール樹脂は液状のレゾール型フェノール樹脂を用いることが好ましい。

【0018】

次に、この密閉された型を加圧容器の加圧室に置き、さらに加圧用の液体を満たした後加圧容器の栓で封印する。前述の加圧用の液体としては、圧縮率が高い液体を用いることができる。具体的には、圧縮率の高さと作業性が良好である観点から、水、30%硼酸水を使用することが好ましい。

その後、所定の条件下において冷間等方プレス(CIP)処理を行うことにより、仮焼体1に炭素源を含浸させる。前述の冷間等方プレス(CIP)処理を行うには、室温において、1時間かけて1000~5000kg/cm²まで加圧していき、その後前述の条件で0.5時間保持することが好ましい。前述の圧力が1000kg/cm²以下だと含浸が不十分になり、5000kg/cm²以上だと降圧時に破壊するおそれがある。さら

に好ましくは、2時間かけて $2500\text{ kg/cm}^2 \sim 3500\text{ kg/cm}^2$ まで加圧していき、その後前述の条件で1時間保持することにより冷間等方プレス(CIP)処理を行う。この際、所定の圧力に保持した後2時間かけて常圧まで降圧することが好ましい。

前述の冷間等方プレス(CIP)処理を行うことにより、炭素源としてのフェノール樹脂が仮焼体1全体に均一に含浸され、結果として得られる最終製品の炭化ケイ素焼結体の純度が向上する。

本発明において「冷間等方プレス(CIP)処理(法)」とは、平衡圧又は静水圧を利用して成形体の全表面に均一に高圧を与える処理方法を意味する。尚、冷間等方プレス(CIP)処理には、圧力媒体として前述の液媒体を用いる処理法の他に、ガス媒体を用いるものもある。前述の冷間等方プレス(CIP)処理条件を満たすものであれば、ガス媒体を用いる処理法を用いてもかまわないが、経済的観点から液媒体を用いて冷間等方プレス(CIP)処理を行うことが好ましい。

【0019】

(4) 仮焼体2を得る工程について

仮焼体2は、前述の工程により得られるフェノール樹脂が含浸された仮焼体1を仮焼することにより得られる。

この仮焼により反応焼結に寄与する炭素成分を得ることができる。

仮焼の温度は $900^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $900^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $950^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ である。 900°C 未満であると、炭化が不十分となり、また、 1400°C を超えると炭化が終了していることから経済的観点から好ましくない。また、前述の仮焼の昇温速度は、 600°C までは $2 \sim 4^\circ\text{C/min}$ が好ましく、 600°C から最高温度までは $8 \sim 10^\circ\text{C/min}$ が好ましいが、焼結体1の形状、大きさ等を考慮して適宜決定するのがよい。前述の仮焼の最高温度保持時間は、 $10 \sim 60$ 分が好ましく、 $20 \sim 30$ 分がより好ましいが、仮焼体1の形状、大きさ等を考慮して適宜決定するのがよい。

前述の仮焼は、酸化防止の観点から真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下で行うことが好適である。

前述の工程(4)において得られる仮焼体2の曲げ強度は、 20 MPa 以上であり、さらに好ましい態様において 23 MPa 以上である。このように仮焼体2は仮成形するに十分な強度を有することより、仮焼体2について仮成形することで、最終的に炭化ケイ素焼結体の成形加工性が改善される。即ち、仮焼体(2)の強度の向上を通じて成形加工性が向上する。

前述の(3)仮焼体1にフェノール樹脂を含浸させる工程と、前述の(4)仮焼工程を繰り返すことにより、SiC化率が高まるため、最終的に得られる炭化ケイ素焼結体の強度が向上することになる。

【0020】

(5) 炭化ケイ素体を得る工程について

前述の工程を経て製造された仮焼体2を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、高純度金属シリコンの融点以上、具体的には $1450^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ 迄加熱して溶融した高純度金属シリコン中に浸漬することにより炭化ケイ素体(焼結体)が得られる。

仮焼体2を溶融金属シリコン中に浸漬することにより、液状になったシリコンが、毛細管現象により仮焼体2中の気孔に浸透し、このシリコンと仮焼体2中の遊離炭素とが反応する。この反応により炭化ケイ素が生成し、仮焼体2中の気孔が生成された炭化ケイ素によって充填される。

シリコンと遊離炭素との反応は、炭化ケイ素粉末を製造する工程で示したようにシリコンの融点以上で起こるので、 $1450^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ 迄加熱された溶融高純度金属シリコンが、仮焼体2中に浸透した段階で、遊離炭素との反応が進行する。

また、仮焼体2を溶融金属シリコン中に浸漬する時間は、特に限定されず、大きさや、仮焼体2中の遊離炭素の量により適宜決定する。高純度金属シリコンは、 $1450^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ 迄、好ましくは、 $1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$ 迄加熱して溶融させるが、この溶融温

度が1450℃未満では高純度金属シリコンの粘性が上昇するため毛細管現象により仮焼体2に浸透しなくなり、また1700℃を超えると蒸発が著しくなり炉体等に損傷を与えてしまう。

高純度金属シリコンとしては、粉末、顆粒、塊状の金属シリコンが等が挙げられ、2～5mmの塊状の金属シリコンが好適に用いられる。本発明において、高純度とは、不純物の含有量が1ppm未満のものを意味する。

前述のように仮焼体2中に含まれる遊離炭素とシリコンとを反応させて、生成した炭化ケイ素が仮焼体2中の気孔を埋めることにより、高密度な、かつ良好な電気的特性を有する炭化ケイ素焼結体を得られる。

【0021】

(6) 未反応ケイ素を除去する工程について

前述の工程を経て製造された炭化ケイ素焼結体を、金属シリコンの融点以上、好ましくは1450℃～1700℃、さらに好ましくは1600℃～1700℃まで加熱して未反応ケイ素を除去する。この場合の加熱時間は、2時間～8時間が好ましく、4時間～6時間がさらに好ましい。また、大気圧下で未反応ケイ素を除去した場合、加熱により昇華した未反応ケイ素がワーク表面に堆積する可能性があるため、真空雰囲気下において未反応ケイ素を除去することが好ましい。

また、炉体を保護するために高純度のカーボンウール等を周辺に配置する事により、昇華したケイ素がこのカーボンウールと反応して捕捉することができる。

【0022】

尚、任意の工程として、前述の(1)～(6)の工程に加えてさらにフッ酸処理工程を設けてもよい。フッ酸処理工程を設けて未反応ケイ素をフッ酸中に溶出させることにより、前述の(5)工程で除去しきれなかった未反応ケイ素を除去することができる。この場合の洗浄条件はワークの形状やサイズ等により適宜定められる。但し、作業効率やフッ酸処理後の洗浄に時間がかかる点を考慮すると、前述の(6)工程において未反応ケイ素を除去しきることが好ましい。

尚、洗浄の際に超音波を併用することで洗浄効果をさらにあげることができる。

【0023】

以上の反応焼結法により高純度、高密度、高韌性でかつ導電性を有し、放電加工が可能な炭化ケイ素焼結体を得ることができる。前述の反応焼結法において、本発明の前述の加熱条件を満たしうるものであれば、特に製造装置等に制限はなく、公知の加熱炉内や反応装置を使用することができる。

【0024】

以上のようにして得られた炭化ケイ素焼結体は、残留ケイ素量が少なく、また炭化ケイ素粒子が均一に分散している構造を有する。即ち、炭化ケイ素反応焼結体の気孔率は、30%以下、好ましい態様において10%以上25%以下であり、さらに好ましい態様において15%以上20%以下である。

炭化ケイ素焼結体の残留ケイ素量が炭化ケイ素焼結体の容積基準で30容積%以下であることより、炭化ケイ素焼結体の耐熱性と信頼性が向上し、結果的に製品の適用範囲が広がる。

尚、本発明における気孔率とは、炭化ケイ素焼結体の断面研磨面の顕微鏡写真から画像処理により炭化ケイ素粒子とケイ素粒子の面積を求め、次式に従って求めた値をいう。

$$\text{気孔率 (\%)} = (\text{ケイ素粒子の面積} / (\text{ケイ素粒子の面積} + \text{炭化ケイ素粒子の面積})) \times 100$$

【0025】

炭化ケイ素焼結体(断面/表面)の炭化ケイ素とケイ素の面積比率は、炭化ケイ素面積が70%以上、ケイ素面積が30%以下である。

さらに、炭化ケイ素焼結体中の残留ケイ素量は、炭化ケイ素焼結体の全体積に対して3%以下、好ましくは2%以下である。3%を超えると高温使用時において残留ケイ素の溶出が懸念されるからである。

【0026】

本発明により得られる炭化ケイ素焼結体は、密度が 2.9 g/cm^3 以上であり、平均粒径が $2 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ の主として等方状のケイ素粒子が均一に分散している構造を有する。そのため、密度等のバラツキが小さい構造部材としても使用できる。

一般に、焼結体の密度が 2.9 g/cm^3 未満であると、曲げ強度、破壊強度などの力学的特性や電気的な物性が低下し、さらに、パーティクルが増大して汚染性が悪化することが報告されていることからすると、本発明の炭化ケイ素焼結体は良好な力学的特性と電気的特性を有するものといえる。好ましい態様における本発明の炭化ケイ素焼結体の密度は、 3.0 g/cm^3 以上である。

また、得られた焼結体が多孔質体であると、耐熱性、耐酸化性、耐薬品性や機械強度に劣る、洗浄が困難である、微小割れが生じて微小片が汚染物質となる、ガス透過性を有する等の物性的に劣る点を有することになり、用途が限定されるなどの問題点が生じてくる。本発明の炭化ケイ素焼結体にあつては前述の多孔質体であることに起因する問題は生じない。

【0027】

本発明で得られる炭化ケイ素焼結体の不純物の総含有量は、 10 ppm 未満、好ましくは 5 ppm 未満、より好ましくは 3 ppm 未満、さらに好ましくは 1 ppm 未満である。半導体工業分野への適用の観点からは、これらの化学的な分析による不純物含有量は参考値としての意味を有するに過ぎない。実用的には、不純物が均一に分布しているか、局所的に偏在しているかによっても、評価が異なってくる。従つて、当業者は一般的に実用装置を用いて所定の加熱条件のもとで不純物がどの程度ウェハを汚染するかを種々の手段により評価している。なお、液状のケイ素化合物と、非金属系焼結助剤と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合して得られた固形物を非酸化性雰囲気下で加熱炭化した後、さらに、非酸化性雰囲気下で焼成する焼成工程とを含む製造方法によれば、炭化ケイ素焼結体に含まれるケイ素、炭素、酸素以外の不純物の総含有量を 1 ppm 未満にすることができる。

本発明で得られる炭化ケイ素焼結体の窒素含有量は、 150 ppm 以上である。

その他、本発明で得られる炭化ケイ素焼結体の好ましい物性について検討するに、例えば、室温における曲げ強度は $400 \text{ MPa} \sim 700 \text{ MPa}$ 、ビッカース硬度は 1500 kgf/mm^2 以上、ポアソン比は $0.14 \sim 0.21$ 、熱膨張率は $3.8 \times 10^{-6} \sim 4.5 \times 10^{-6} (\text{C}^{-1})$ 、熱伝導率は $150 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上、比熱は $0.60 \sim 0.70 \text{ J/g} \cdot \text{K}$ 、比抵抗は $1 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 以下である。

【0028】

以上のようにして得られる本発明の炭化ケイ素焼結体は、好適には以下のような物性を有する。

本発明の炭化ケイ素焼結体は、体積抵抗が $1 \Omega \text{ cm}$ 以下、さらに好ましい態様において $0.5 \Omega \text{ cm} \sim 0.05 \Omega \text{ cm}$ である。

本発明の炭化ケイ素焼結体は、炭化ケイ素焼結体のケイ素及び炭素以外の不可避的元素、即ち不純物元素の総含有量は 5 ppm 未満である。

本発明の炭化ケイ素焼結体は、密度が 2.9 g/cm^3 以上、さらに好ましい態様において $3.00 \sim 3.15 \text{ g/cm}^3$ である。

本発明の炭化ケイ素焼結体は、曲げ強度が 400 MPa 以上、さらに好ましい態様において 500 MPa から 700 MPa である。

【0029】

前述のの製造方法により得られた焼結体は、使用目的に応じて、加工、研磨、洗浄等の処理が行なわれる。本発明の焼結体は、円柱状試料（焼結体）を形成させ、これを径方向にスライス加工することによって製造することができる。その加工方法として、放電加工が好適に用いられる。そして、半導体製造部品、電子情報機器用部品、光学用部品等の使用に供される。

ここで、本発明による焼結体製部品が使用される主な半導体製造装置としては、露光装置、レジスト処理装置、ドライエッチング装置、洗浄装置、熱処理装置、イオン注入装置

、CVD装置、PVD装置、ダイシング装置等を挙げることができ、部品の一例としては、ドライエッチング装置用のプラズマ電極、防護リング（フォーカスリング）、イオン注入装置用のスリット部品（アパーチャー）、イオン発生部や質量分析部用の防護板、熱処理装置やCVD装置におけるウェハ処理時に用いられるダミーウェハ、また、熱処理装置、CVD装置やPVD装置における発熱ヒーター、特にウェハをその下部において直接加熱するヒーター等が挙げられる。

電子情報機器用部品としては、ハードディスク装置用のディスク基盤や薄膜磁気ヘッド基盤等が挙げられる。また、光学用部品としては、シンクロトロン放射光（SR）、レーザー光等の反射鏡等が挙げられる。

【0030】

本発明の原料粉体である炭化ケイ素粉体及び原料粉体を製造するためのケイ素源と非金属系焼結助剤、さらに、非酸化性雰囲気とするために用いられる不活性ガス、それぞれの純度は、各不純物元素含有量1ppm以下であることが好ましいが、加熱、焼結工程における純化の許容範囲内であれば必ずしもこれに限定するものではない。また、ここで不純物元素とは、1989年IUPAC無機化学命名法改訂版の周期律表における1族から16族元素に属し、かつ、原子番号3以上であり、原子番号6～8及び同14～16の元素を除く元素をいう。

以上、好ましい1実施態様を挙げて説明してきたが、本発明は上記実施態様に限定されないことはいうまでもない。

【実施例】

【0031】

以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が以下の実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

〔実施例1〕

炭化ケイ素反応焼結体（試料1）の調製

前述の詳細な説明に記載された炭化ケイ素焼結体の製造方法に準じて、以下の条件下で炭化ケイ素焼結体を製造した。

まず、炭化ケイ素粉末として、中心粒径1.1 μ mの高純度炭化ケイ素粉末（特開平9-48605号に記載の製造方法に準じて製造された不純物含有量5ppm以下の炭化ケイ素/1.5重量%のシリカを含有）100部に対して、水40部と、解膠剤0.3部と、バインダー3部を添加し、さらに24時間ボールミルで分散混合し、粘度1ポイズのスラリー状の混合粉体を得た。

このスラリー状の混合粉体を長さ60mm、幅10mm、厚み5mmの石膏型に鑄込み、24時間、22℃で自然乾燥させてグリーン体を得た。

次に、得られたグリーン体を、内径200mm、高さ80mmの黒鉛製のるつぼ内で、アルゴン雰囲気下で1800℃まで10時間かけて昇温し、前述の温度で1時間仮焼して仮焼体1を得た。

そして、フェノール樹脂として、成形体の体積の6倍量のレゾール型フェノール樹脂（住友ケミカル社製、商品名「SKライト」）をゴム型に入れた後、圧力1.2トンの条件で冷間等方圧（CIP）処理することにより、前述の焼結体1にフェノール樹脂を含浸させた。

このCIP処理後、フェノール樹脂を含浸した仮焼体1を前述のと同様にして1200℃で仮焼して仮焼体2を得た。

次に、Si源として金属シリコンを用いて、1540℃下において、Si含浸処理を行うことにより反応焼結体を得た。

さらに、真空雰囲気下1600℃で加熱して未反応ケイ素を除去することにより、炭化ケイ素反応焼結体（試料1）を得た。

【0032】

表面観察（気孔率の測定）

得られた炭化ケイ素焼結体（試料1）の断面を研磨し、そして炭化ケイ素焼結体の断面

の表面から 0.5 mm の表層について、 $340\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$ の長方形の視野範囲において、ニレコ社製、商品名 L U Z E X のデジタル画像処理装置を使用して画像解析を行った。

炭化ケイ素焼結体の組織中の SiC 粒子と Si 粒子の分散状態は図 1 に示される通りとなった。前述の視野範囲において得られた測定結果を以下に示す。

SiC 粒子の面積: 70.4 %、

Si 粒子の面積: 29.6 % (気孔率 29.6 %)、

SiC 粒子の平均粒径 (μm): μm (追って補充します)、

密度: $2.95\ \text{g}/\text{cm}^3$

【0033】

[比較例 2]

未反応ケイ素除去工程を設けなかったことを除いて、前述の実施例 1 と同様にして炭化ケイ素反応焼結体 (試料 2) を得た。

製造例 2 で得られた炭化ケイ素焼結体 (試料 2) について、実施例 1 と同様にして炭化ケイ素焼結体の組織中の SiC 粒子と Si 粒子の分散状態を観察したところ図 2 に示される通りとなった。前述の視野範囲において得られた測定結果を以下に示す。

SiC 粒子の面積: 60.4 %、

Si 粒子の面積: 39.6 % (気孔率 39.6 %)、

SiC 粒子の平均粒径 (μm): μm (追って補充します)、

密度: $2.86\ \text{g}/\text{cm}^3$

【0034】

以上の実施例 1 及び比較例 1 の結果より、本発明の炭化ケイ素焼結体の断面の研磨面の顕微鏡写真から画像処理によって求めた残留 Si 量は、炭化ケイ素焼結体の容積基準で 3.0 容積% 以下であることが分かった。また、炭化ケイ素焼結体は、密度が 2.95 であり、平均粒径が $5\ \mu\text{m}$ の等方状の SiC 粒子が均一に分散している構造を有することが分かった。

【0035】

[実施例 2、3、4] 及び [比較例 2、3、4]

炭化ケイ素焼結体の気孔率と強度の関係を調べるべく、前述の実施例 1 と同様の製法により、気孔率 15 % の炭化ケイ素焼結体 (試料 3)、気孔率 15 % の炭化ケイ素焼結体 (試料 4)、気孔率 15 % の炭化ケイ素焼結体 (試料 5) を調製した。また、前述の比較例 1 と同様の製法により、気孔率 15 % の炭化ケイ素焼結体 (試料 6)、気孔率 15 % の炭化ケイ素焼結体 (試料 7)、気孔率 15 % の炭化ケイ素焼結体 (試料 8) を調製した。

得られた試料 3 から 8 について、JIS R1601 に従って、3 点曲げ試験を行った。得られた気孔率と曲げ強度の関係を示す結果を図 3 に示す。

【0036】

以上の実施例 2-4 及び比較例 2-4 の結果から、ケイ素を含浸しその後未反応ケイ素を除去する工程を設けたことにより、炭化ケイ素焼結体の曲げ強度が向上することが示された。これは図 4 の模式図に示されるように、1 で示される炭化ケイ素間に、斜線部 2 で示される炭化ケイ素が形成されたことに起因するものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図 1】図 1 は、製造例 1 で得られた炭化ケイ素焼結体の組織中の SiC 粒子と Si 粒子の分散状態を示す図である。

【図 2】図 2 は、製造例 2 で得られた炭化ケイ素焼結体の組織中の SiC 粒子と Si 粒子の分散状態を示す図である。

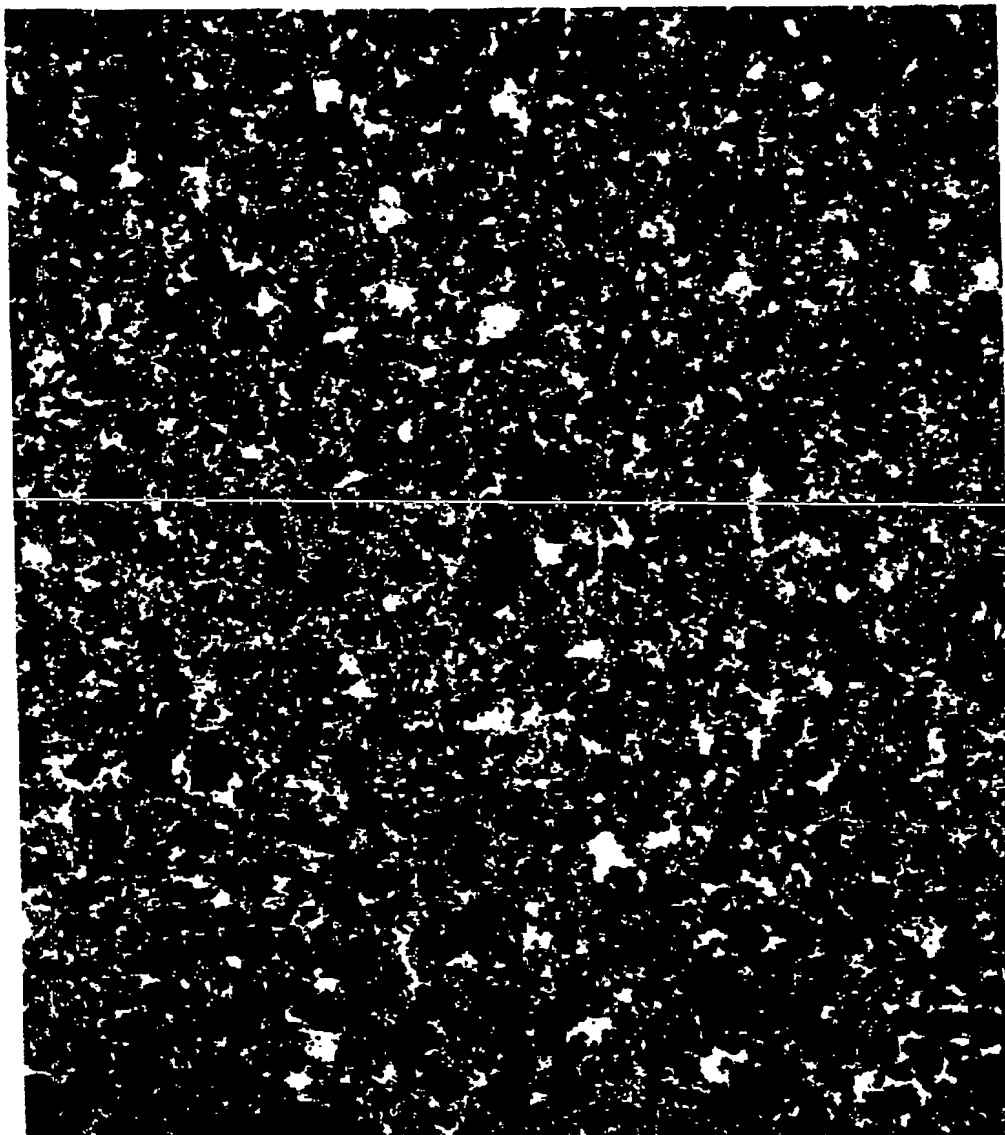
【図 3】図 3 は、気孔率と曲げ強度の関係を示す図である。

【図 4】図 4 は、炭化ケイ素間に炭化ケイ素が形成されることを示す概念図である。

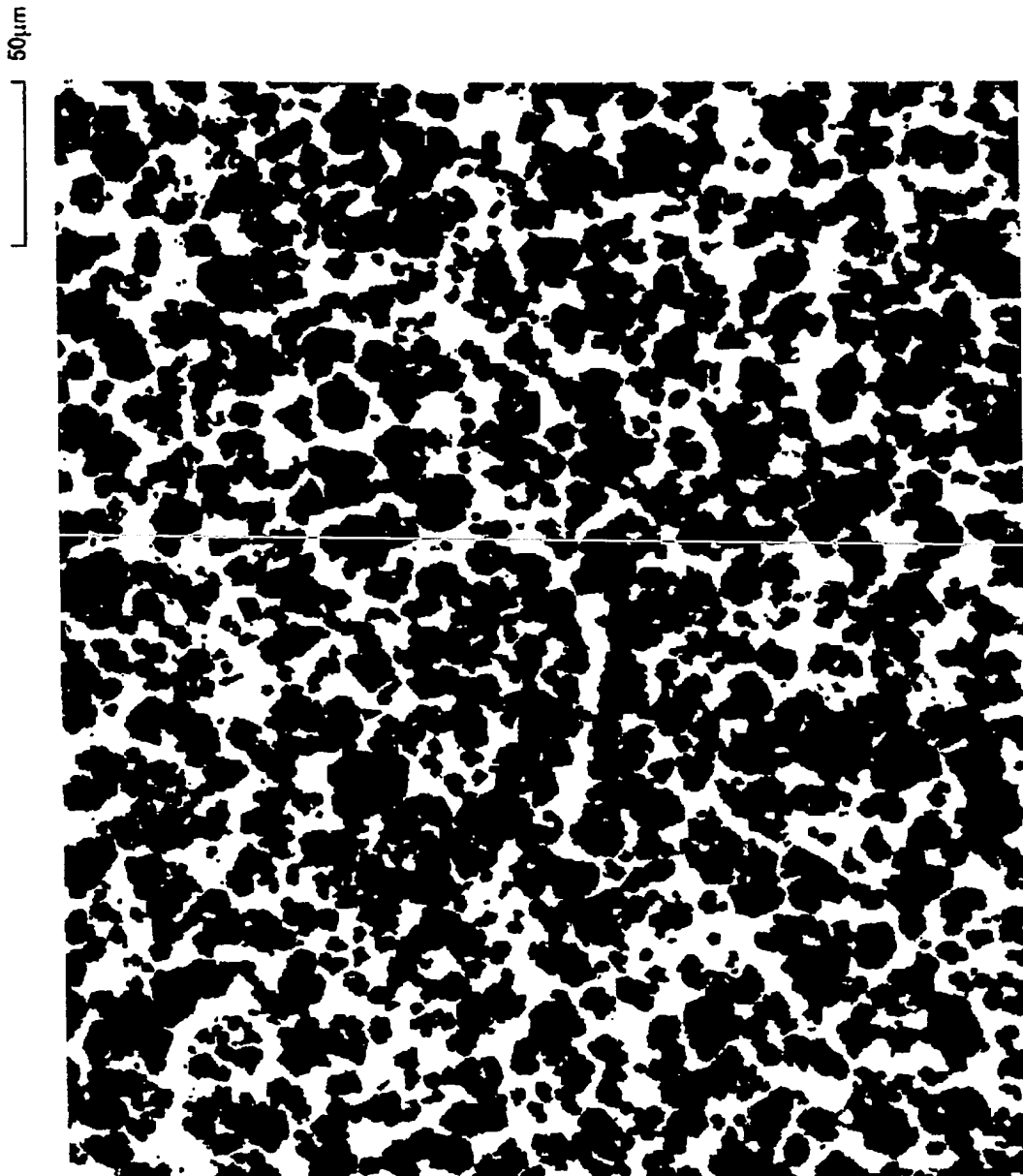
【書類名】 図面

【図 1】

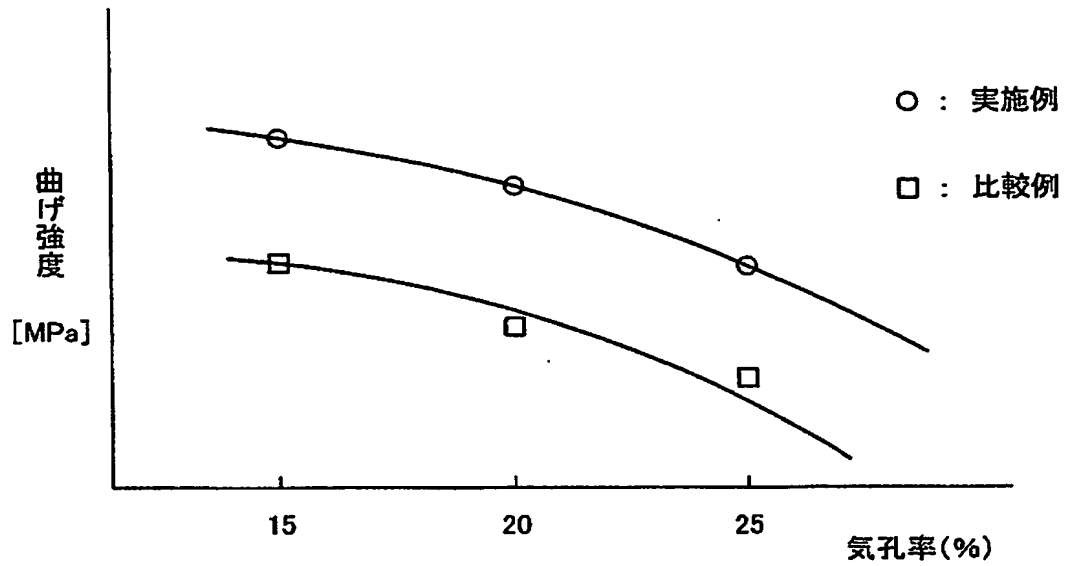
50 μ m



【図 2】

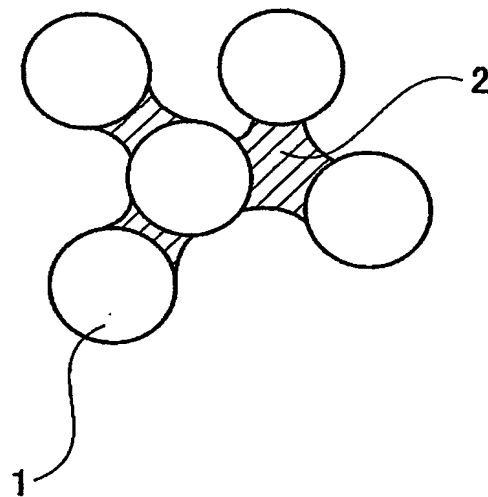


【図 3】



気孔率と曲げ強度の関係を示す図

【図 4】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 炭化ケイ素焼結体のさらなる耐熱性と信頼性の向上を図る。

【解決手段】 反応焼結法を用いる炭化ケイ素焼結体の製造方法であって、

(1) 炭化ケイ素粉末を溶媒中に溶解、分散して得られるスラリー状の混合粉体を成形型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、(2) 得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下1200～1800℃で仮焼して仮焼体1を得る工程と、(3) 得られた仮焼体1に炭素源を含浸させる工程と、(4) 炭素源を含浸させた仮焼体2を仮焼する工程と、(5) 得られた仮焼体2に熔融した金属シリコンを含浸させ、前述の仮焼体2中の遊離炭素とケイ素とを反応させて炭化ケイ素体を得る反応焼結工程と、さらに(6) 真空雰囲気下1450～1800℃で加熱して未反応ケイ素を除去する熱処理工程とを有する炭化ケイ素焼結体の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-344849
受付番号	50301642205
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年10月 7日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000005278

【住所又は居所】

東京都中央区京橋1丁目10番1号

【氏名又は名称】

株式会社ブリヂストン

【代理人】

申請人

【識別番号】

100083806

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】

三好 秀和

【選任した代理人】

【識別番号】

100068342

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】

三好 保男

【選任した代理人】

【識別番号】

100100712

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】

岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】

【識別番号】

100087365

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】

栗原 彰

【選任した代理人】

【識別番号】

100100929

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】

川又 澄雄

【選任した代理人】

【識別番号】

100095500

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビ
ル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】

伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】

100101247

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビ
ル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】

高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】

100098327

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビ
ル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】

高松 俊雄

特願 2 0 0 3 - 3 4 4 8 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社ブリヂストン